

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-336850

(43)Date of publication of application : 26.11.2002

(51)Int.Cl.

C02F 1/30

C02F 1/70

(21)Application number : 2001-144712

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP

(22)Date of filing : 15.05.2001

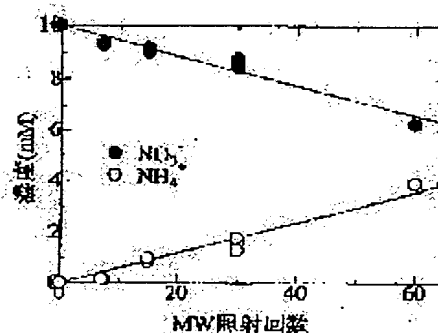
(72)Inventor : YANAGIDA SHOZO
WADA YUJI

(54) METHOD FOR REMOVING NITRATE NITROGEN BY USING MICROWAVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reductive method for removing nitrate and/or nitrite ions in water.

SOLUTION: Nitrate nitrogen present in water is removed by the reduction of hydrogen in the presence of a catalyst consisting of at least one kind of metal selected from noble metals or the combination of at least one kind of metal selected from noble metals, for example, Pd, Rh and Pt and at least one kind of metal selected from transition metals, for example, Cu, Ni, Co and Fe. The method for removing nitrate nitrogen present in water features the irradiation with microwaves in the above treatment process.

Pd/A1, O₂ 濃度を測定する際の照射時間と生成物の濃度の関係

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-336850

(P2002-336850A)

(43) 公開日 平成14年11月26日 (2002. 11. 26)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 0 2 F 1/30

C 0 2 F 1/30

4 D 0 3 7

1/70

1/70

Z 4 D 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-144712(P2001-144712)

(22) 出願日 平成13年 5 月15日 (2001. 5. 15)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号

(72) 発明者 柳田 祥三

兵庫県川西市鶯台 2 丁目10-13

(74) 代理人 100110168

弁理士 宮本 晴規

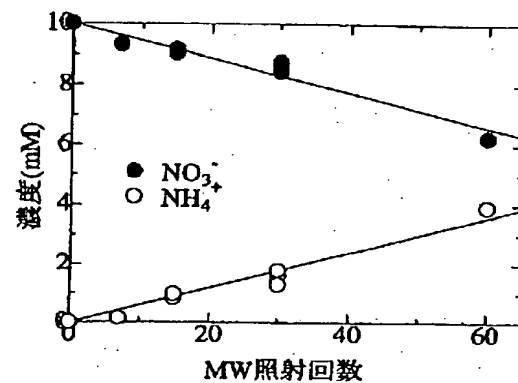
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロ波を用いた硝酸態窒素の除去方法

(57) 【要約】

【課題】 改善した水中の硝酸及び／または亜硝酸イオンを還元的に除去する方法を提供。

【解決手段】 貴金属類から選択される少なくとも一種の金属、または貴金属類、例えばPd、RhおよびPtから選択される少なくとも一種の金属と遷移金属、例えばCu、Ni、Co及びFeから選択される少なくとも一種の金属との組み合わせからなる触媒の存在下で水中に存在する硝酸性窒素を水素還元して除去する方法において、該処理工程にマイクロ波を照射することを特徴とする水中に存在する硝酸性窒素を除去する方法。



Pd/Al₂O₃触媒使用時のMW照射時間と反応生成物濃度との相関

【特許請求の範囲】

【請求項1】 貴金属類から選択される少なくとも一種の金属、または貴金属類から選択される少なくとも一種の金属と遷移金属から選択される少なくとも一種の金属との組み合わせからなる触媒の存在下で水中に存在する硝酸性窒素を水素還元して除去する方法において、当該処理工程にマイクロ波を照射することを特徴とする水中に存在する硝酸性窒素を除去する方法。

【請求項2】 触媒が多孔質の材料に担持されていることを特徴とする請求項1に記載の硝酸性窒素を除去する方法。

【請求項3】 触媒を担持する多孔質の材料がアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、またはこれらの組み合わせ、クレイ、ゼオライト、炭素からなる群から選択されるものであることを特徴とする請求項2に記載の硝酸性窒素を除去する方法。

【請求項4】 貴金属がPd、RhおよびPtからなる群から選択され、遷移金属がCu、Ni、Co及びFeからなる群から選択されることを特徴とする請求項1、2または3に記載の硝酸性窒素を除去する方法。

【請求項5】 照射するマイクロ波が周波数が1～100GHz、出力が0.1kW～10kWであることを特徴とする請求項1、2、3または4に記載の硝酸性窒素を除去する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マイクロ波を照射しながら触媒の存在下で水中に存在する硝酸性窒素を水素還元して除去する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】水道水中に存在する硝酸、亜硝酸性窒素は、多量に存在する場合人体に悪影響があることが知られており、平成11年2月に「亜硝酸性窒素および硝酸性窒素」を水質汚濁に係わる人の健康の保護に関する環境基準および地下水の水質汚濁に係わる環境基準が項目として追加公示されている。このよう中で、硝酸性窒素の除去を目的とした、物理化学的処理法、例えば、電気透析法、イオン交換樹脂法、逆浸透膜法など、生物学的処理（特開平6-154787号公報）などと共に、触媒の存在下において、硝酸類を水素化して除去する技術も検討されている。

【0003】触媒の存在下において、硝酸類を水素化して除去する技術としては、例えば、特開平2-111495号公報には、Pd及び／またはRh、Pd-銅族金属からなる触媒の存在下で水素による還元により硝酸及び／または亜硝酸イオンを除去する技術が報告され、Applied Catalysts B:Environmental 24(2000),265-273.には、軽石を触媒Pd-Cuの担持材料とした物が硝酸及び亜硝酸イオンを水素ガスによる還元による除去において活性を示すことが報告され、特開2000-271575

号公報には、硝酸性窒素含有水に還元剤（水素ガス）を添加し、Pdを担持させた還元触媒と接触させる還元工程と、アンモニアを除去する工程からなる、多段工程による硝酸性窒素含有水を除去する方法が報告されている。

【0004】近年、マイクロ波を化学反応に利用しようという検討がなされているが、本発明者等も、芳香族塩素化合物を脱塩素化する方法として、炭素系触媒担体に担持した白金触媒を用いて、水素などの還元剤の存在下でマイクロ波を照射しながら行う方法を提案している（特開平13-019646号公報）。この反応におけるマイクロ波照射の効果として、触媒担体のマイクロ波照射による昇温効果であろうと推測している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本願発明の課題は、前記従来技術、特に触媒の存在下において、水素などの還元剤を用いて、水中の硝酸及び／または亜硝酸イオンを還元的に除去する工程を改善した硝酸性窒素の除去方法を提供することである。本発明者等は、種々の改善手段を検討する中で、意外にも水中反応でありながら、マイクロ波が硝酸性窒素の除去反応を改善する効果があることを発見することにより前記課題を解決した。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、貴金属類から選択される少なくとも一種の金属、または貴金属類から選択される少なくとも一種の金属と遷移金属から選択される少なくとも一種の金属との組み合わせからなる触媒の存在下で水中に存在する硝酸性窒素を水素還元して除去する方法において、該処理工程にマイクロ波を照射することを特徴とする水中に存在する硝酸性窒素を除去する方法である。好ましくは、触媒が多孔質の材料に担持されていることを特徴とする前記硝酸性窒素を除去する方法であり、より好ましくは、触媒を担持する多孔質の材料がアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、またはこれらの組み合わせ、クレイ、ゼオライト、炭素からなる群から選択されるものであることを特徴とする前記硝酸性窒素を除去する方法であり、更に好ましくは、貴金属がPd、RhおよびPtからなる群から選択され、遷移金属がCu、Ni、Co及びFeからなる群から選択されることを特徴とする前記各硝酸性窒素を除去する方法である。

【0007】照射するマイクロ波は周波数が1～100GHz、出力が0.1kW～10kWであることを特徴とする前記各硝酸性窒素を除去する方法である。

【0008】

【本発明の実施の態様】本発明をより詳細に説明する。A. 本発明のマイクロ波を用いた硝酸態窒素を含有する水を処理する装置。

1、マイクロ波発生手段としては、周波数1GHz～100GHz、出力0.1kW～10kWを発生する装

置、例えば出力650W、周波数2.45GHzを用いた。

2、反応装置としては、マイクロ波を導入できる容器であれば良く、例えばガラス容器、セラミック製容器、テフロン（登録商標）容器などを好ましいものとして挙げることができる。

3、反応装置の一態様を図1に示す。

上部から硝酸イオンを含んだ廃水（WW）を導入し、反応装置の下部から多孔質の気体導入部（セラミック、ステンレススチール製など）を通して水素ガスを微気泡として導入する。廃水と水素ガス（H₂）は触媒（Cat. L）の表面で導入されるマイクロ波（MW）を受けながら反応して、NH₄⁺イオンに変換され（TW1）、NH₄⁺イオン吸収装置でアンモニアを除去後処理済み水（TW2）として放出される。

B. 触媒としては、前記従来技術で挙げた文献などに記載のものを使用できる。

1、担体としては、炭素、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、またはこれらの組み合わせから得られる多孔質の材料、例えばゾルゲル法で得られた多孔質材料、更にこれを焼成処理してセラミック化した多孔質材料、クレイ、ゼオライト、軽石などからなる群から選択されるものを好ましいものとして挙げることができる。例えば、活性炭、Al₂O₃を挙げることができる。担体の形状としては、球状、粒子状、繊維状、その他化学工学において種々の形状が提案されており、そのようなものを採用できる。

2、触媒としては、Pd、RhおよびPtからなる群から選択される少なくとも一種の貴金属、または、前記貴金属とCu、Ni、Co及びFeからなる群から選択される少なくとも一種の遷移金属との組み合わせをこのましいものとして挙げることができる。遷移金属は活性化成分として機能する。

【0009】

【実施例】使用分析機器の説明

A、NO₃⁻及びNO₂⁻濃度の測定。

1、高速液体クロマトグラフ：

カラム：TSKgel IC-Anion-PW

カラム温度：40℃

バッファー流速：1.2mL/分

サンプル注入量：15μL

2、イオンクロマトグラフ：DIONEX DX-120

カラム：ASRS-ULTRA4-mm

バッファー流速：1.2mL/分

サンプル注入量：25μL

B、NH₃濃度の測定

ガスクロマトグラフ：

TCD電流：140mA

カラム：ChromSorb 103 (3M)

カラム温度：180℃

検出器・導入部温度：180℃

キャリアーガス・流量：ヘリウムガス、2.9mL/分

サンプル注入量：3μL

【0010】実施例及び比較例

触媒として、Pd担持量5重量%のPd/C、Pt担持量5重量%のPt/Al₂O₃、Pd担持量5重量%のPd/Al₂O₃を用いた条件及び触媒なしの比較条件で、表1に示す硝酸アニオン及び/または亜硝酸アニオンを含む水の処理を行った。マイクロ波（MW）の照射は、周波数2.45GHz、出力650WのMW発生装置を用いて、前記硝酸アニオン及び/または亜硝酸アニオンを含む水を入れた攪拌機、及びコンデンサー付きフラスコを前記MW発生装置に設置し、MW照射0.5分、冷却1.5分を1サイクルとし、15サイクル（トータル30分）を行った。還元用の水素は処理溶液25mLの溶液に、導入条件100mL/分で導入した。結果を表1に示す。

【0011】

【表1】

触媒	H ₂ 導入条件	照射後もしくは反応後濃度		転換率%
		NO ₃ ⁻ 濃度 mM	NO ₂ ⁻ 濃度 mM	
なし	水素あり	1.00	なし	0
Pd/C		0.91	なし	9
Pd/Al ₂ O ₃		0.43	なし	57
Pd/Al ₂ O ₃	水素なし	1.00	なし*	0
	水素あり	0.94	0.03*	10
		0.13	なし	87

* マイクロ波（MW）なし

【0012】上記結果から、触媒担体の種類によりMW照射による、硝酸態窒素の除去効率向上における依存性があることが理解される。

【0013】実施例2

Pd/Al₂O₃触媒を用い、NO₃⁻濃度を高くした場合の、MW照射時間変化に対する反応の変化を測定した。

結果を表2及び図2に示す。実験の詳細な条件は、使用Pd/Al₂O₃触媒量は200mg、NO₃⁻イオン濃度は10mMであり、処理溶液は25mLである。MW照射条件は、MW照射0.5分、冷却1.5分を1サイクルとし、表2に示す反応時間に対応するサイクルを行った。還元用の水素は処理溶液に導入条件100mL/分

で導入した。結果を表2に示す。 NH_4^+ は硫酸水溶液に吸収させた。

【0014】

【表2】

反応時間	照射後もしくは反応後濃度			転換率%	仮想 N_2 濃度 mM
	NO_3^- 濃度 mM	NO_2^- 濃度 mM	NH_4^+ 濃度 mM		
15分(7サイクル)	9.31	なし	0.15	6.9	0.27
30分(15サイクル)	9.08	なし	0.98	9.2	-0.03
30分(15サイクル)	9.16	なし	0.85	8.4	-0.01
30分(15サイクル)	9.06	なし	0.98	9.4	-0.02
1時間(30サイクル)	8.63	なし	1.62	13.7	-0.13
1時間(30サイクル)	8.75	なし	1.30	12.5	-0.03
1時間(30サイクル)	8.45	なし	1.79	15.5	-0.12
2時間(60サイクル)	6.25	なし	3.92	37.5	-0.09

【0015】これらの結果から、直接 N_2 までに変換して除去する効率としては良くないが、 NH_4^+ までの変換効率は顕著に改善されたことが確認された。

【0016】

【発明の効果】以上述べたように、触媒の存在下において、水素などの還元剤を用いて、水中の硝酸及び／または亜硝酸イオンを還元的に除去する工程において、マイクロ波(MW)照射を組み合わせることにより顕著に改善されるという優れた効果がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

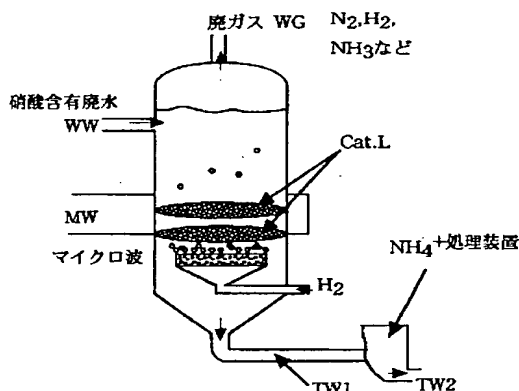
【図1】 本発明の方法を実施する一反応装置

【図2】 Pd/ Al_2O_3 触媒使用時のMW照射時間と反応生成物濃度との相関

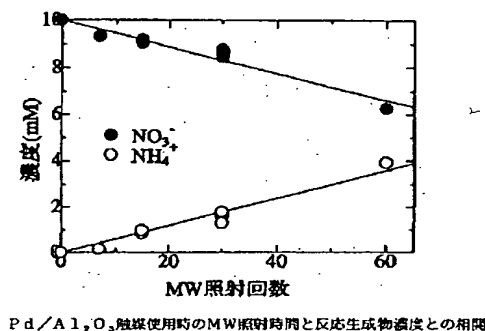
【符号の説明】

WW 硝酸イオンを含んだ廃水 H_2 水素ガス Cat. L 触媒MW マイクロ波 TW1 NH_4^+ イオン変換水 TW2 アンモニア除去水

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 和田 雄二
大阪府豊中市西緑丘2丁目2-6-643

Fターム(参考) 4D037 AA02 AB12 BA16 CA09
4D050 AA04 AB37 BA14 BC04 BC09
BD02